新疆额尔齐斯河流域平原区地下水水化学特征及高氟水成因机制

郑 钰[1,2,3]， 孙 英[1,2,3]， 周金龙[1,2,3]， 李如跃[1,2,3]

（1. 新疆农业大学水利与土木工程学院，新疆 乌鲁木齐 830052；2. 新疆水文水资源工程技术研究中心，新疆 乌鲁木齐 830052；3. 新疆水利工程安全与水灾害防治重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830052）

摘 要：为探明新疆额尔齐斯河流域平原区地下水水化学控制因素及高氟水成因，2018年在该流域采集地下水样70组。分析水化学组分及氟的空间分布特征，解析高氟水的形成机制和富集机制，基于绝对因子分析-多元线性回归模型定量计算不同因素对流域地下水水化学组分的贡献。结果表明：(1) 研究区地下水整体为中性偏弱碱性，额尔齐斯河以北以淡水为主，额尔齐斯河以南以微咸水为主，额尔齐斯河以北与以南地下水F^-超标率分别为27.91%和44.44%。额尔齐斯河以北与以南地下水化学类型均以$HCO_3 \cdot SO_4$-$Na \cdot Ca$型为主。(2) SOM结果表明，F^-可能来源于多种元素混合的含氟矿物；APCS-MLR模型得出，研究区地下水化学组分的形成主要受到溶滤-富集（58.03%）、地下水酸碱度（16.28%）和原生地质环境（10.28%）的影响。(3) 矿物溶解沉淀、蒸发浓缩作用、岩石风化和阳离子交换作用是控制高氟地下水形成的主要因素；地下水环境、气候因素、地形地貌和人类活动是控制高氟地下水富集的主要因素。

关键词：地下水；水化学；氟富集；额尔齐斯河流域平原区

随着地区人口增长和经济发展，地下水资源对保障干旱、半干旱地区生活、生产、农业用水越来越重要[1]。不同地区在多种因素的影响下，地下水的水化学特征及其控制因素也存在差异。研究地下水化学特征，可以查明某一地区地下水的来源与形成过程，对地下水资源开发、利用和保护具有深远意义。

氟是人体生长所需要的微量元素之一，适量地摄入氟能够增强机体健康，但摄入过少会引发龋齿病，过量会导致氟中毒[2]。我国《地下水质量标准》（GB/T1484—2017）中规定适合饮用的地下水中的F^-质量浓度应<1.0 $mg \cdot L^{-1}$。据统计，全球有25个国家超过2×10^8人口受到高氟地下水的影响，中国、埃塞俄比亚、印度、南美的阿根廷等都是受氟污染较严重的国家[3-4]，中国内陆干旱、半干旱地区的新疆准噶尔盆地[5]、塔里木盆地[6]，内蒙古河套盆地[7]都存在地下水氟超标现象。目前，国内外众多学者对地下水化学及地下水中氟离子的来源、形成条件、高氟地下水的化学环境和富集机制进行了研究。研究表明，地下水中的氟来源于萤石、花岗石岩、片麻岩以及结晶花岗岩、碳酸盐岩，富氟的土壤[8-10]。弱碱性、低Ca^{2+}、高Na^+型环境易于氟在地下水中富集[11]。阳离子交换作用，黑云母、白云母的溶滤，碳酸盐的风化，蒸发浓缩作用及萤石的溶解会导致高氟水的形成[12]。岩性、地形地貌、气候等综合因素的影响会导致F^-的富集[13-15]。高氟地下水在径流过程中受到一系列的自然因素与人为因素的共同影响[16]。

额尔齐斯河（以下简称“额河”）位于中国新疆阿勒泰地区，该流域是新疆北部地区重要的生态安全屏障，被誉为北疆“水塔”，生态地位极为重要。通过分析以往数据发现该流域地下水F^-超标较为严重，对当地的用水安全造成了一定的影响，且该流域地下水水化学特征、氟的分布和富集机制尚需系统研究。因此，本文基于已有数据，运用数理统计、水文地球化学模拟、绝对主成分-多元线性回归

收稿日期：2024-05-26； **修订日期**：2024-08-14
基金项目：自治区人才发展基金“天池英才”引进计划项目资助
作者简介：郑钰（1999-），女，硕士研究生，主要研究方向为水文地球化学及地下水保护. E-mail: 1942564786@qq.com
通讯作者：周金龙. E-mail: zjzhoujl@163.com

(APCS-MLR)模型、自组织映射神经网络(SOM)模型等方法对该流域地下水水化学特征及高氟水的成因机理进行研究,以期为该流域生态环境综合治理和水资源科学管理提供支撑。

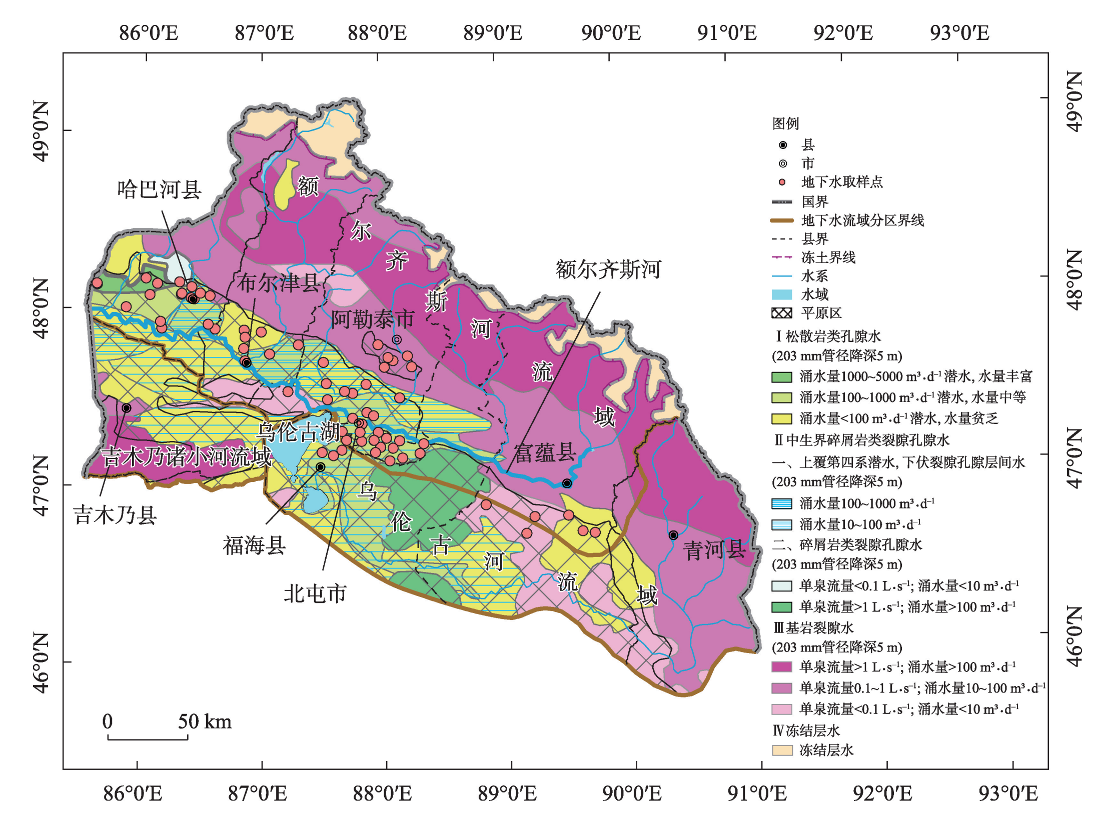
1 材料与方法

1.1 研究区概况

额河发源于新疆阿尔泰山南坡富蕴县的北部(图1),流经中国、哈萨克斯坦、俄罗斯,最终汇入北冰洋[17],本文选取额河流经的中国段进行研究,范围为46°55′~49°10′N,85°30′~90°30′E,河长633 km,流域面积5.7×10^4 km^2,属北温带大陆性寒冷气候区,年降水量<120 mm,年蒸发量>1500 mm。地势整体呈北高南低、西高东低,阶梯状下降,其水系为梳状水系,都从右岸流入额河,河流左岸无支流汇入[18-19]。

额河北部山区出露地层为元古界、震旦系、泥盆系、白垩系和志留系,出露岩石为花岗岩类、二长岩、闪长岩,山区第四系不甚发育,沉积物成因类型以冰碛物及冰水沉积为主;平原区出露地层为石炭系、第四系更新统和全新统,出露岩石为花岗岩、碳酸盐岩、含硫矿物、长石类矿物以及花岗伟晶岩,第四纪成因类型主要为冲洪积物、冲积物和风积物,包气带岩性以砂砾石和亚砂土为主。受新构造影响,平原区第四系较薄,其厚度<30 m,含水层岩性主要为砂、卵砾石,隔水层岩性为泥岩凝灰岩[20-21]。该流域地下水类型有松散岩类孔隙水、中新生界碎屑岩类裂隙孔隙水(上覆第四系潜水,下伏裂隙孔隙层间水)、基岩裂隙水,冻结层水。基岩裂隙水广泛分布于阿尔泰山山系,松散岩类孔隙水和中新生界碎屑岩类裂隙孔隙水分布于额河山前平原区(图1)。

该流域平原区地下水总体流向顺地形由北向南,径流条件从山前向平原区逐渐减弱,地下水水力梯度逐渐下降。高山地带为补给区,中山山前为径流区,河谷及低洼地带为排泄区。地下水的补给以大气降水为主,地表水为辅,山区地下水主要以泉的形式补给河水,同时河水沿河床两侧,通过松散岩层孔隙或基岩裂隙又补给地下水。地下水主要通过潜水蒸发、泉水溢出、沟渠排水和人工开采排出[22]。



注:底图采用自然资源部标准地图制作,审图号为GS(2019)3333号,对底图边界无修改。下同。

图1 额河流域平原区取样点分布及水文地质

Fig. 1 Sampling point distribution and hydrogeological map of plain area in Irtysh River Basin

1.2 地下水水样采集与测试

2018年7月采集研究区地下水样品共70组(均为潜水),井深一般<50 m(浅层地下水),局部区域为50~100 m(中层地下水)和>100 m(深层地下水)。额河以北浅层、中层、深层地下水分别为35、3、5组,共计43组;额河以南浅层、中层、深层地下水分别为18、3、6组,共计27组。其中6组位于额河以北的山间平原区,其余水样均位于内陆盆地平原区。

取样点地理位置采用RTK(Real Time Kinematic,HCE320)进行现场定位。地下水水样的采集、运送和检测严格按照《地下水环境技术监测规范》(HJ/T 164-2004)执行。现场取样前,先抽取3倍井筒水量,后用待取水样润洗取样瓶3次,为去除水样中的悬浮物,再用0.22 μm的微孔式滤膜对所取水样进行过滤。将用于主要阳离子和微量元素分析的水样收集在250 mL聚乙烯瓶中,用1:1 HNO_3将其酸化至pH值<2,经密封后冷藏保存并尽快送检。采用多参数分析仪(HANNA,HI9828)对水温、pH值、电导率(*EC*)、氧化还原电位(*Eh*)等指标进行现场测定。取样时同时取地下水空白样与平行样,确保可靠性。

采集的水样由新疆地矿局第二水文地质工程大队化验室按照《生活饮用水标准检验法》(GB/T5750-2006)完成化验。测试项目包括:K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、总溶解性固体(TDS)、总硬度(TH)和F^-等。经计算,所有样品相对误差在±10%以内,表明所有水样数据均是可靠的。

1.3 研究方法

1.3.1 自组织映射网络模型 自组织映射(self-organizing map,SOM)是在1982年提出的一种无监督人工智能方法,可用于可视化和聚类分析大型复杂数据集,这些数据集具有被分析规范的相同特征[23-24]。在SOM中,多维数据被投影到一个低维空间中(通常为二维),可以保持数据的原始关系,例如数据的拓扑结构。与主成分分析法(Principal Component Analysis,PCA)和因子分析等其他多元统计方法相比,SOM可视化能力更强,分析操作步骤简单[24]。SOM模型利用K-means聚类可以更详细地分析数据属性,将地下水水化学组分分为具有相似水文地球化学特征的U型矩阵[25]。

1.3.2 绝对主成分-多元线性回归模型(APCS-MLR) PCA无法定量分析各指标对地下水水化学组分的影响程度。为了弥补PCA方法的局限性,进一步分析各指标的影响程度,本研究在PCA方法的基础上,采用绝对主成分分数(Absolute Principal Component Scores,APCS)作为自变量,将各指标量化为影响因子,以其实测浓度作为因变量进行多元线性回归,构建改进的APCS-MLR模型。与传统的统计方法相比,其能够计算出每种指标对地下水水化学组分的贡献率。

2 结果与分析

2.1 地下水化学特征

对研究区70组地下水水样的13项指标做描述性统计分析(表1),考虑到有个别极高值的存在,用中间值来反映研究区水化学参数的整体情况[26]。额河以北与额河以南地下水pH值变化范围分别为7.09~8.22和6.50~8.37,中间值分别为7.64和7.57,整体呈中性偏弱碱性。额河以北与额河以南地下水TDS变化范围分别为180.00~5668.00 $mg\cdot L^{-1}$和136.00~35776.00 $mg\cdot L^{-1}$,中间值分别为692.00 $mg\cdot L^{-1}$和1158.00 $mg\cdot L^{-1}$,其中淡水[ρ(TDS)<1000 $mg\cdot L^{-1}$]、微咸水[1000 $mg\cdot L^{-1}\leqslant\rho$(TDS)<3000 $mg\cdot L^{-1}$]、咸水[3000 $mg\cdot L^{-1}\leqslant\rho$(TDS)<10000 $mg\cdot L^{-1}$]、盐水[10000 $mg\cdot L^{-1}\leqslant\rho$(TDS)<50000 $mg\cdot L^{-1}$]水样占比分别为74.42%、20.93%、4.65%、0.00%和37.04%、48.15%、11.11%、3.70%。额河以北与额河以南地下水F^-质量浓度变化范围分别为0.22~2.23 $mg\cdot L^{-1}$和0.20~3.84 $mg\cdot L^{-1}$,中间值分别为0.80 $mg\cdot L^{-1}$和0.97 $mg\cdot L^{-1}$,超标率分别达27.91%和44.44%。额河以北与额河以南地下水中主要阳离子质量浓度大小顺序均为:$Ca^{2+}>Na^+>Mg^{2+}>K^+$,阴离子质量浓度大小顺序分别为:$HCO_3^->SO_4^{2-}>Cl^-$和$SO_4^{2-}>HCO_3^->Cl^-$。

该流域地下水化学类型以$HCO_3\cdot SO_4$-Na·Ca型为主,分别占额河以北与以南地下水化学类型的46.51%与29.63%。额河以北地下水化学类型其次为HCO_3-Ca型和$HCO_3\cdot SO_4$-Ca型,分别占11.63%和11.63%;额河以南地下水化学类型其次为$Cl\cdot SO_4$-Na·Ca型和$Cl\cdot SO_4$-Na型,分别占18.52%和18.52%。由研究区地下水Piper三线图(图2)可知,对于阳离子,绝大多数采样点分布在Ca型与Na型区域,指示地下水中阳离子主要来自于碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发岩的风化溶解;对于阴离子,大部

表1　额河地下水中主要化学成分参数统计

Tab. 1　Statistical value of main chemical composition parameters in groundwater of Irtysh River

参数		pH值	TH	TDS	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	F^-	*Eh*	*EC*
			/(mg·L^{-1})										/mV	/(μS·cm^{-1})
额河以北浅层地下水	最小值	7.09	120.20	189.00	0.37	3.69	29.60	5.11	5.50	22.42	146.68	0.22	−38.50	361.00
	最大值	8.22	1206.68	5668.00	58.72	1408.20	338.46	88.05	623.51	2754.53	591.55	2.23	237.80	5980.00
	中间值	7.55	400.19	798.00	4.60	108.60	118.72	21.60	58.27	263.91	285.26	0.80	173.90	971.00
	C_v/%	3.94	52.88	101.16	140.23	148.99	54.76	70.91	128.78	140.03	34.44	55.15	40.19	85.49
	超标率/%	0.00	25.71	28.57	–	20.00	–	–	5.71	54.29	–	25.71	–	–
额河以北中层地下水	最小值	7.29	146.31	180.00	1.20	9.53	45.62	7.83	9.76	23.37	141.13	0.33	97.50	240.00
	最大值	7.92	932.79	1474.00	5.19	95.71	299.42	45.05	111.48	413.71	447.42	0.52	198.80	1652.00
	中间值	7.90	274.32	352.00	4.50	25.37	90.53	11.74	13.87	51.30	261.24	0.50	196.60	489.00
	C_v/%	4.64	93.54	105.09	58.75	105.36	93.29	94.96	127.85	133.67	54.48	23.20	35.22	94.96
	超标率/%	0.00	33.33	33.33	–	0	–	–	0	33.33	–	0	–	–
额河以北深层地下水	最小值	7.64	43.93	310.00	0.52	26.15	9.58	4.70	15.04	63.38	108.10	0.75	45.50	412.00
	最大值	8.21	256.04	462.00	1.80	132.40	88.57	13.52	108.62	106.66	195.18	1.26	243.40	612.00
	中间值	7.99	169.98	328.00	0.85	56.75	49.41	10.64	16.14	87.76	184.67	1.12	193.50	520.00
	C_v/%	2.60	55.16	18.14	49.21	64.11	69.90	34.28	97.70	21.66	24.68	18.64	48.01	15.84
	超标率/%	0.00	0	0	–	0	–	–	0	0	–	60.00	–	–
额河以南浅层地下水	最小值	6.50	76.22	314.00	0.79	28.32	16.37	8.47	19.37	101.33	75.07	0.38	75.30	567.00
	最大值	8.24	6718.16	35776.0	86.82	10080.0	1259.77	1008.52	17227.2	4403.05	415.60	3.84	196.70	2800.00
	中间值	7.52	603.99	1224.00	11.112	158.00	185.87	32.87	117.80	469.71	268.00	0.98	154.80	1132.00
	C_v/%	6.72	156.25	230.34	124.22	275.52	117.15	237.58	318.47	130.70	42.80	75.75	20.57	253.62
	超标率	0.00	61.11	66.67	–	33.33	–	–	27.78	72.22	–	44.44	–	–
额河以南中层地下水	最小值	6.74	90.44	138.00	0.91	13.60	32.59	2.08	3.25	35.82	90.08	0.24	120.50	270.00
	最大值	8.08	1467.30	3689.66	33.80	638.98	401.12	113.13	606.84	1604.52	451.05	1.67	158.10	911.00
	中间值	7.74	156.33	598.00	1.07	145.20	40.27	13.74	103.84	200.81	105.10	1.26	139.30	590.50
	C_v/%	9.26	135.92	130.93	158.83	123.98	133.29	141.98	135.89	140.46	94.80	69.76	19.09	76.76
	超标率/%	0.00	33.33	33.33	–	33.33	–	–	33.33	33.33	–	66.67	–	–
额河以南深层地下水	最小值	7.07	15.50	136.00	0.36	49.51	3.27	1.89	7.84	28.09	97.79	0.20	120.10	214.90
	最大值	8.37	939.90	1690.00	19.07	330.50	281.72	57.40	373.71	654.68	363.34	1.62	1252.00	1955.00
	中间值	7.65	333.84	1120.00	3.92	177.97	81.76	27.50	134.75	318.05	171.91	0.84	165.00	1252.00
	C_v/%	5.90	79.47	51.19	122.93	52.64	90.17	61.11	88.69	60.88	56.66	53.52	135.15	54.72
	超标率/%	0.00	33.33	66.67	–	33.33	–	–	33.33	83.33	–	33.33	–	–

注:pH值无量纲,TH表示总硬度,TDS表示总溶解性固体,"–"表示《地下水质量标准》(G/T 14848–2017)中无此项标准。

分采样点分布在硫酸盐类型和碳酸盐类型区域,指示地下水中阴离子多来自含钠岩石的风化溶解。额河以南相较额河以北更偏向Na^++K^+和Cl^-端,可能是由于地形因素受蒸发作用更强。

2.2　自组织映射网络(SOM)结果分析

本文利用Robust Scaling方法对研究区70组地下水样品中的11种水化学指标标准化,采用Python 3.10语言构建SOM模型,根据Nguyen等[27]研究结论,SOM神经元矩阵的行列数为样本数平方根的5倍,确定SOM神经元矩阵的行列数为7×7。利用标准化后的数据对SOM训练,模型训练后的拓扑误差(Topological Error,TE)和量化误差(Quantization Error,QE)分别为0.029和0.731,对SOM模型切片分别得到每种参数对应的神经元矩阵平面映射图(图3a),颜色梯度可用来识别各指标间的相关性,代表高值的节点为红色,低值为蓝色,相同或相似颜色梯度指示正相关性,相似程度越高,相关性越强。由图3a可以看出,研究区地下水中11种水化学指标分布差异明显,其中Na^+、Mg^{2+}、Cl^-、TDS和TH分量颜色梯度相似,其最大值分散在右上方,并向左下逐渐减小,表明它们具有很强的相关性,表明以上指标可能受水岩相互作用(如矿物溶解)的影响;Ca^{2+}

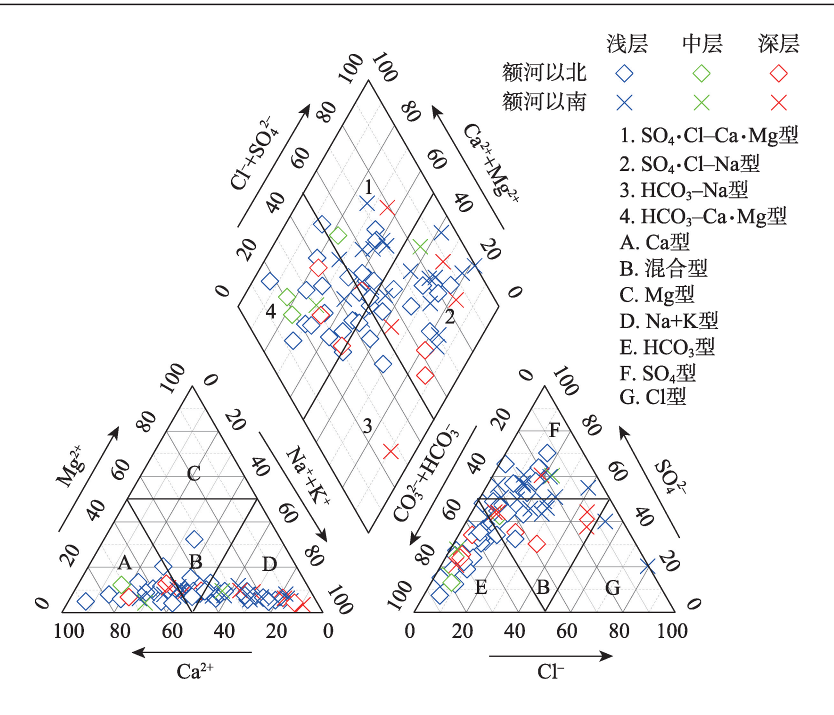
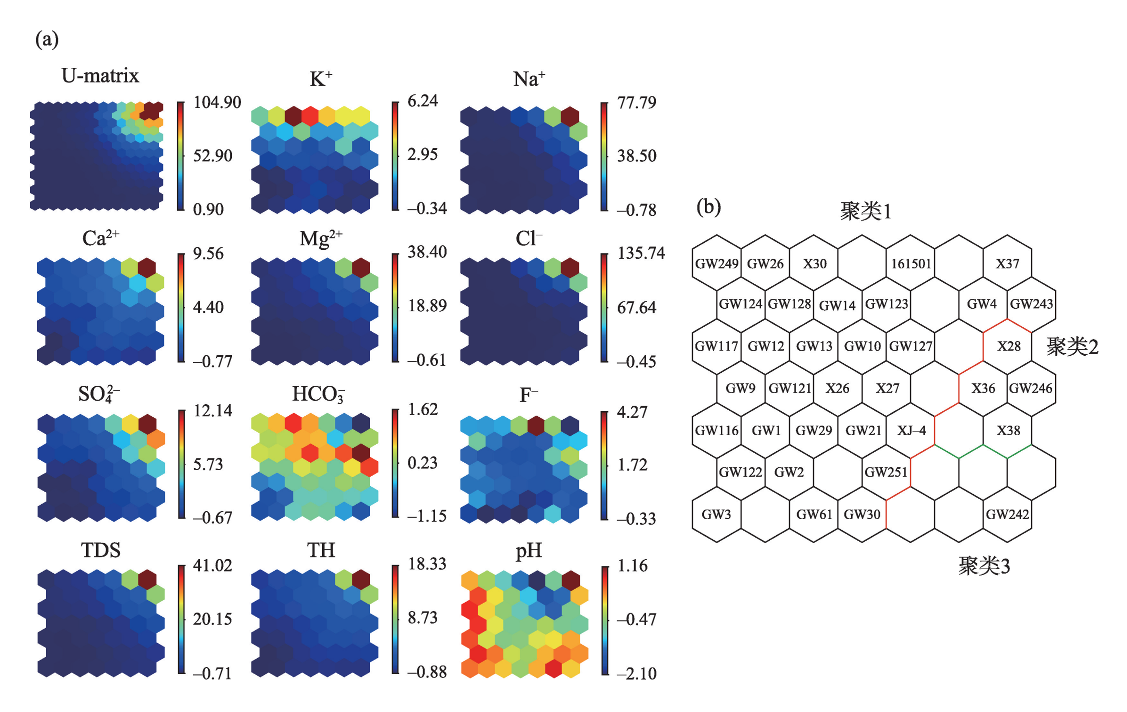


图2 额河流域平原区地下水Piper三线图

Fig. 2 Piper diagram of groundwater in plain area of Irtysh River Basin



注：GW249等表示取样点。

图3 U型矩阵和分量平面分布(神经元数量7×7)

Fig. 3 Planar distribution of U-matrix and component (number of neurons 7×7)

与SO_4^{2-}颜色梯度均呈现出从左下角向右上角递增，说明其具有相似的来源，如石膏的溶解等；F^-的颜色梯度变化特征与其他指标相似度较低，表明其可能来自多种元素混合的含氟矿物[28]。

自组织神经网络无法自主确定最佳聚类数，因此，将SOM的结果作为K-means聚类分析的输入值，对映射对应的样本进行聚类，聚类结果如图3b所示，可以看出，研究区地下水样品可分为3类。第1类地下水样品的11种水化学指标均较小，以淡水为主，阴离子主要为HCO_3^-，阳离子主要为Ca^{2+}和Na^+，F^-

最大值为2.1 mg·L^{-1};第2类地下水样品的11种水化学指标均较大,均为咸水,阴离子以Cl^-和SO_4^{2-}为主,阳离子以Na^+为主,F^-最大值为3.8 mg·L^{-1};第3类地下水样品的F^-最大值仅为0.38 mg·L^{-1},但其余10种水化学指标均大于另外2类,这可能是因为第3类地下水样品位于富蕴县铜钼矿场附近,受人类活动影响较大。

2.3　APCS-MLR源解析

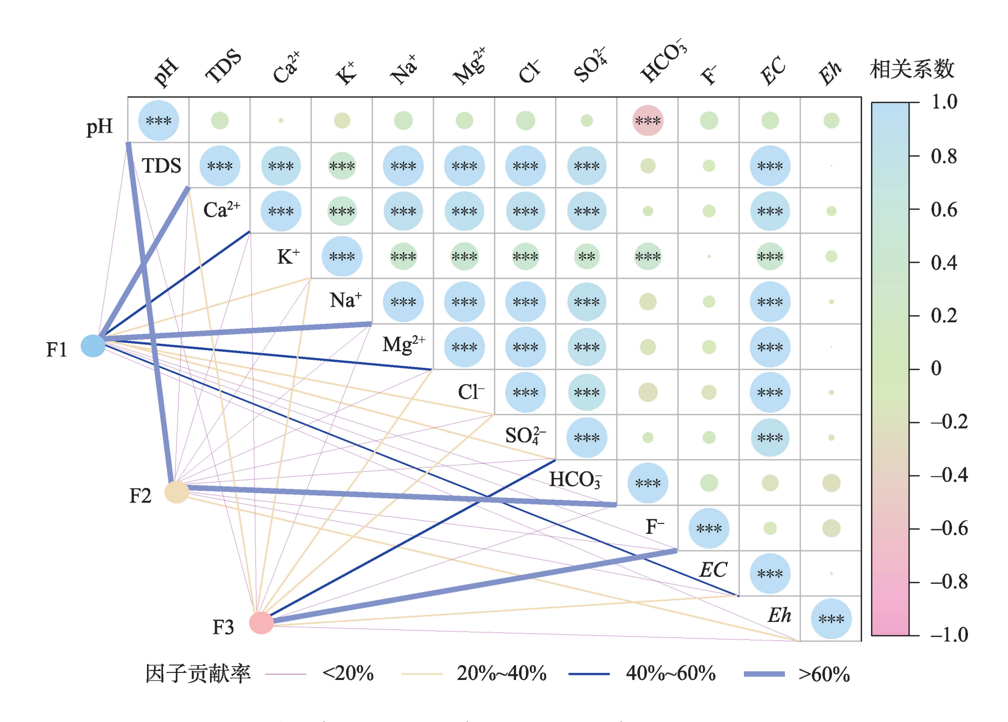
对研究区地下水12项指标(pH值、TDS、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、F^-、*EC*、*Eh*)做主成分分析,检测结果得到凯泽–迈耶–奥尔金检验(Kaiser Meyer Olkin,KMO)值为0.66,Bartlett球形检验显著性水平接近于0,说明数据间的相关性较好,可以做主成分分析[29]。选取3个特征值>1的公因子,累计方差贡献率为84.59%。主成分一为地下水的主控因素,因子贡献率为58.03%,主成分二因子贡献率为16.28%,主成分三因子贡献率为10.28%。

在主成分分析的基础上,得到各个水化学指标的贡献率(图4)。从公因子特征值和成分矩阵(表2)可以看出,第一主成分F1的主要荷载为TDS、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、*EC*,其贡献率分别为63.72%、44.16%、61.10%、44.66%、37.79%、20.46%、50.90%,TDS与其他指标均呈显著正相关关系,表明地下水化学成分主要受蒸发作用和石膏($CaSO_4$)、岩盐(NaCl)和部分白云石[$CaMg(CO_3)_2$]、方解石($CaCO_3$)等矿物溶解的影响。因此,将F1命名为溶滤–富集因子。第二主成分F2的主要荷载为pH值、K^+和HCO_3^-,其贡献率分别为61.04%、3.83%、63.64%,研究区pH值呈中性偏弱碱性,有利于阳离子交换,HCO_3^-主要来源于碳酸盐岩的溶解,对地下水的酸碱度有调节作用,表明地下水化学成分受到酸碱性的影响。因此,将F2命名为地下水酸碱度因子。第三主成分F3的主要荷载为F^-、*Eh*,贡献率分别为73.86%、53.09%,F^-主要来源于含氟矿物,*Eh*是表示地下水氧化–还原性质的指标。因此,将F3命名为原生地质环境因子。

2.4　地下水F^-质量浓度的空间分布特征

为查明研究区高氟地下水的成因及富集机制,根据F^-质量浓度大小,将额河以北与额河以南地下水分为Ⅰ型地下水(F^-<1.0 mg·L^{-1})、Ⅱ型地下水(1.0 mg·L^{-1}≤F^-≤2.0 mg·L^{-1})、Ⅲ型地下水(F^->2.0 mg·L^{-1})[30-32]。Ⅱ型和Ⅲ型地下水为高氟地下水。

2.4.1　水平分布特征　由地下水井深分区及F^-质量浓度分布图(图5)可以看出,高氟地下水在研究区各个县市均有不同程度的分布,Ⅱ型地下水主要分布于研究区西部的哈巴河县、布尔津县和研究区东



注:*表示P≤0.05;**表示P≤0.01;***表示P≤0.001。

图4　相关性分析及因子贡献

Fig. 4　Correlation analysis and factor contribution

表2 公因子特征值和成分矩阵

Tab. 2 Common factor eigenvalues and component matrices

公因子	化学指标	解释的总方差			旋转成分矩阵			
		初始特征值			化学指标	公因子		
		合计	方差贡献率/%	累计贡献率/%		1	2	3
1	pH	6.964	58.03	58.030	pH	0.161	**−0.838**	0.178
2	TDS	1.954	16.279	74.309	TDS	**0.996**	−0.054	−0.032
3	Ca^{2+}	1.234	10.282	84.591	Ca^{2+}	**0.956**	0.155	−0.005
4	K^+	0.856	7.135	91.726	K^+	0.52	**0.556**	0.114
5	Na^+	0.583	4.856	96.582	Na^+	**0.991**	−0.092	−0.039
6	Mg^{2+}	0.257	2.145	98.727	Mg^{2+}	**0.991**	−0.049	−0.057
7	Cl^-	0.090	0.751	99.478	Cl^-	**0.982**	−0.11	−0.083
8	SO_4^{2-}	0.058	0.486	99.965	SO_4^{2-}	**0.911**	0.053	0.147
9	HCO_3^-	0.002	0.018	99.983	HCO_3^-	−0.082	**0.862**	0.308
10	F^-	0.002	0.016	99.999	F^-	−0.07	−0.142	**0.892**
11	*EC*	0.000	0.001	100.000	*EC*	**0.993**	−0.064	−0.047
12	*Eh*	0.000	0.000	100.000	*Eh*	−0.021	−0.232	**−0.578**

注:加粗数值表示指标在因子上的最高载荷值。

部的富蕴县,Ⅲ型地下水分布在研究区中部的北屯市、福海县和阿勒泰市部分区域。受地形影响,从山前至平原区,地形坡度逐渐变缓,地下水径流条件变差,地下水F^-质量浓度呈增加趋势。中部的北屯市深居内陆,远离海洋,北部阿尔泰山阻挡了来自北冰洋的水汽,降水稀少,蒸发强烈,属于温带荒漠性气候,地下水埋深较浅一般在1~3 m,北屯市耕地与建设用地面积逐年增大,人类活动加剧,含氟农药施用和含氟废物的排放可能是该地区地下水氟超标的原因之一[33]。

2.4.2 垂向分布特征 由地下水井深分区及F^-质量浓度分布图(图5)可以看出,井深较浅时F^-质量浓度的波动性较大。Ⅰ型与Ⅱ型地下水在浅层(<50 m)、中层(50~100 m),深层(>100 m)井深处均有分布,而Ⅲ型地下水均分布在浅层(<50 m)井深范围处。井深较浅时,由于蒸发浓缩作用,使得F^-在浅层地下水中富集,50~100 m井深时,地下水中含氟矿物的溶解使F^-富集。

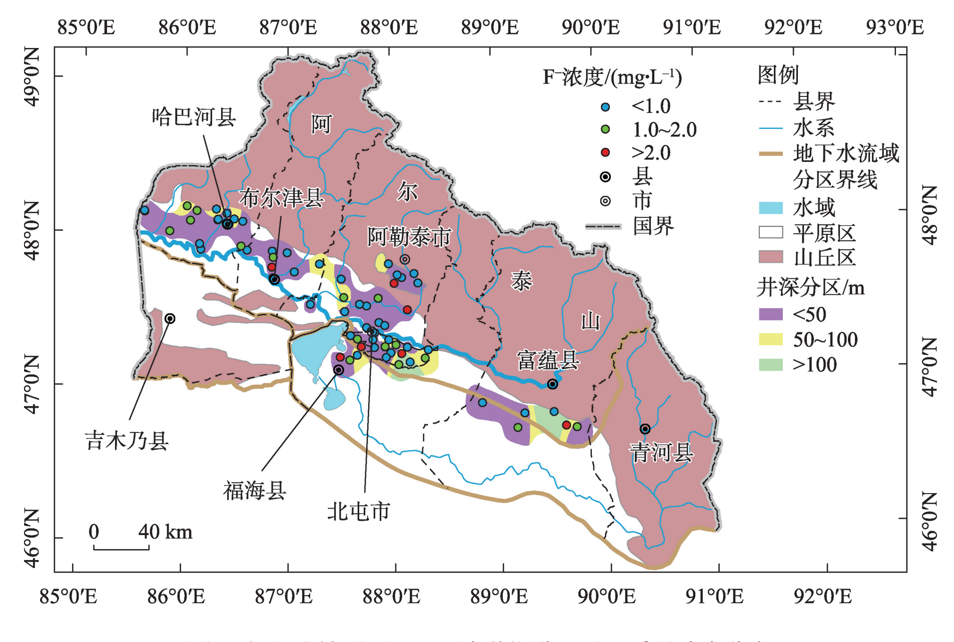


图5 额河流域平原区地下水井深分区及F^-质量浓度分布

Fig. 5 Groundwater well depth zoning and F^- mass concentration distribution map in the plain area of Irtysh River Basin

2.5 高氟地下水形成机制分析

2.5.1 *蒸发浓缩与岩石风化作用* 吉布斯图（Gibbs）是一种半对数坐标图，可以直观反映水体离子的特征因素，将控制地下水化学成分的因素分为大气降水控制型、岩石风化控制型和蒸发结晶控制型[34]。根据研究区地下水Gibbs图（图6）显示，Ⅱ型和Ⅲ型地下水主要分布在蒸发结晶区和岩石风化区，表明岩石风化作用和蒸发结晶作用共同导致地下水中F^-的富集。而大气降水对研究区地下水水化学组分影响较小，部分取样点位于模型外，说明除去以上作用外，地下水还可能受到人类活动等其他作用的影响。F^-与F^-/Cl^-的关系图可进一步解释蒸发作用，地质成因对氟富集的影响[35]。F^-与F^-/Cl^-的关系（图7b）显示，65.71%的取样点位于天然降水蒸发线F^-/Cl^-=0.02以内，少数Ⅱ型与Ⅲ型地下水分布在天然降水蒸发线以外，说明蒸发作用和地质因素是地下水中F^-富集的原因之一。

通过上述分析可知，F^-的富集是由于岩石风化与蒸发结晶的共同作用，分析Ca^{2+}/Na^+与HCO_3^-/Na^+的关系可以进一步判断地下水化学的岩石风化源类型。根据Ca^{2+}/Na^+与HCO_3^-/Na^+的值将地下水离子主要风化物来源分为碳酸盐岩、硅酸盐岩和蒸发盐岩这三种[36]。由离子比值端元图（图7a）可以看出，Ⅰ型地下水分布较为分散，碳酸岩、硅酸岩、蒸发岩端元都有分布，Ⅱ型地下水和Ⅲ型地下水均分布在蒸发盐岩与硅酸盐岩附近，说明硅酸盐岩和蒸发盐岩对地下水中F^-的富集有促进作用，而碳酸盐岩对F^-富集的影响很小。

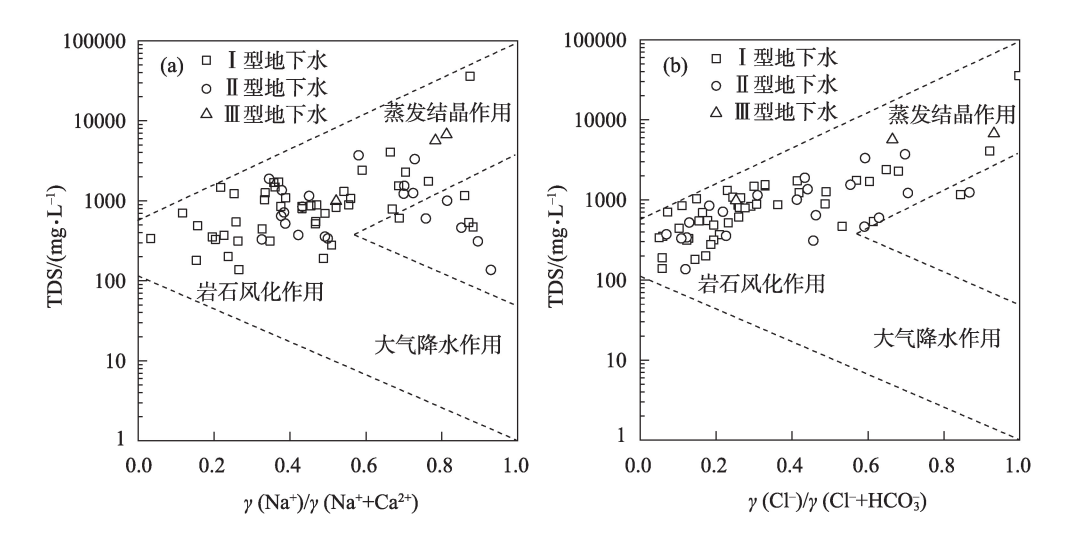


图6 地下水水化学Gibbs图

Fig. 6 Gibbs diagram of groundwater chemistry

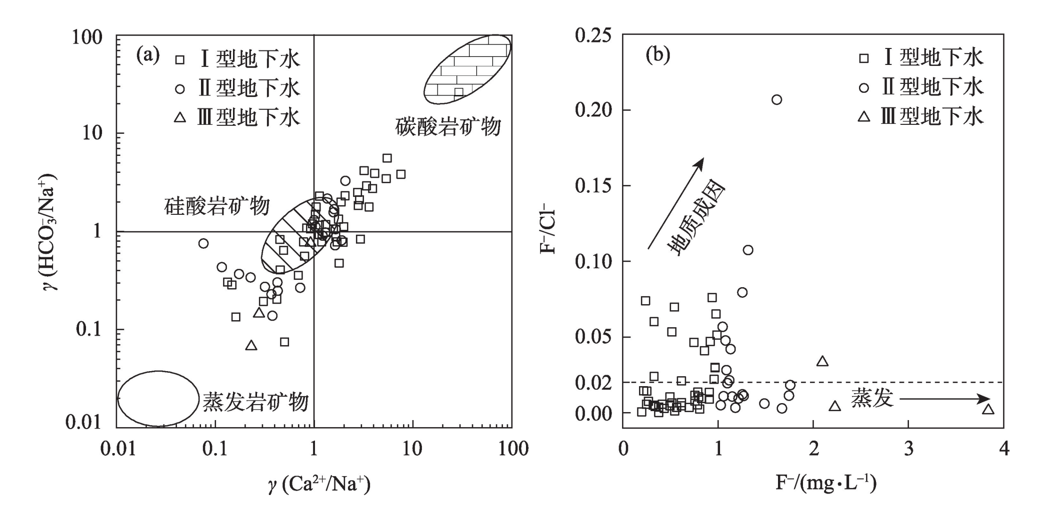


图7 地下水Ca^{2+}/Na^+与HCO_3^-/Na^+(a)、F^-与F^-/Cl^-(b)的关系

Fig. 7 Relationship between Ca^{2+}/Na^+ and HCO_3^-/Na^+ (a), F^- and F^-/Cl^- (b) in groundwater

2.5.2 溶解沉淀作用 矿物的饱和指数(Saturation Index, SI)可以用来判定矿物在地下水中的状态[37-38]。矿物饱和指数的计算表达式为:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \tag{1}$$

式中:K为某温度下矿物溶解反应的平衡常数;IAP为相关离子的活度积。

当SI<0时,矿物处于溶解状态;当SI=0时,矿物处于平衡状态;当SI>0时,矿物处于饱和状态[39-40]。用水文地球化学模拟软件PHREEQC(phreeqc.dat数据库)计算方解石、白云石、石膏、岩盐和萤石的饱和指数,分析水岩作用对地下水化学组分的影响。由研究区矿物饱和指数图(图8a)可以看出,仅有一个取样点的$SI_{(萤石)}$>0,为饱和状态,其余取样点$SI_{(萤石)}$均<0,为溶解状态,F^-质量浓度与萤石的溶解度呈显著正相关关系(图8b),说明萤石的溶解为研究区地下水提供了大量的F^-。

2.5.3 阳离子交替吸附作用 氯碱指数(CAI)可用于分析水与含水层矿物之间的阳离子交换作用[41]。$(Na^++K^+)-Cl^-$与$(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$的毫克当量关系被用来说明阳离子交换作用的强弱[42]。采用氯碱指数来判断阳离子交换作用,计算公式如下:

$$CAI1 = \frac{C_{Cl^-}\left(C_{Na^+} + C_{K^+}\right)}{C_{Cl^-}} \tag{2}$$

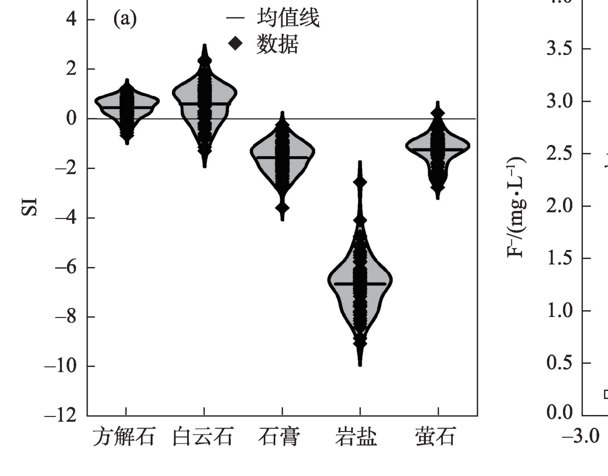
$$CAI2 = \frac{C_{Cl^-}\left(C_{Na^+} + C_{K^+}\right)}{C_{HCO_3^-} + C_{SO_4^{2-}} + C_{CO_3^{2-}} + C_{NO_3^-}} \tag{3}$$

当CAI1、CAI2均为正时,表明地下水中的Na^+、K^+与矿物质中的Ca^{2+}、Mg^{2+}进行离子交换;反之,当CAI1或CAI2为负时,则表明地下水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}与矿物质中的Na^+、K^+进行了离子交换[43]。CAI1和CAI2的绝对值越大,表示阳离子交替吸附反应越强烈。$(Na^++K^+)-Cl^-$与$(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$的关系图(图9b)显示,$(Na^++K^+)-Cl^-$与$(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$的毫克当量呈显著负相关性,说明阳离子交换作用很强。地下水氯碱指数关系图(图9a)显示,水样点的CAI1和CAI2除一个点外,其余均<0,说明地下水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}与矿物质中的Na^+、K^+进行了离子交换,Na^+与K^+进入地下水中,这也进一步证实了离子比值关系中Na^+质量浓度高于Cl^-质量浓度是由于发生了阳离子交换作用,Na^+进入了地下水中,使地下水向有利于氟富集的贫钙、富钠类型转换。综上所述,阳离子交换作用对F^-的富集有促进影响。

2.6 高氟地下水富集机制分析

2.6.1 地下水环境 酸碱性环境是影响地下水中F^-质量浓度的一个重要因素[44]。在中性偏弱碱性环境中,OH^-较多,OH^-的离子半径(0.136 nm)接近于F^-(0.133 nm),且两者具有相似电荷,F^-易与OH^-在矿物晶格中进行置换,使F^-释放到地下水中,导致F^-的富集[45]。同时中性、偏碱性地下水中Ca^{2+}活性的降低也会抑制CaF_2沉淀的形成,利于F^-在地下水中的富集[35]。除OH^-外,带负电荷的HCO_3^-与F^-之间竞争吸附也会促使吸附态的F^-释放到地下水中[46]。

从pH值与F^-的关系(图10a)可以看出,研究区



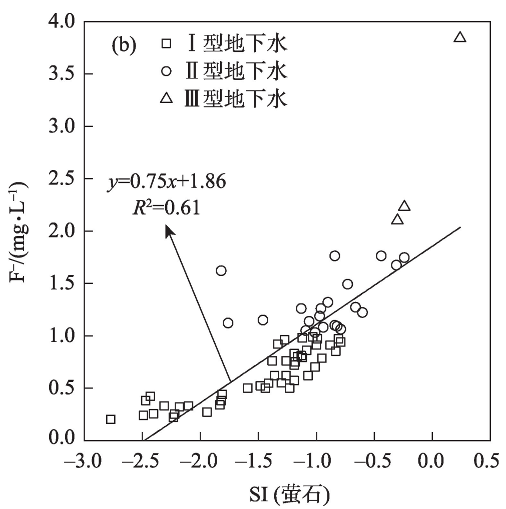


图8 含水层中矿物饱和指数(a)和萤石饱和指数与F^-关系(b)

Fig. 8 Mineral saturation index (a), relationship between fluorite saturation index and F^- in aquifers (b)

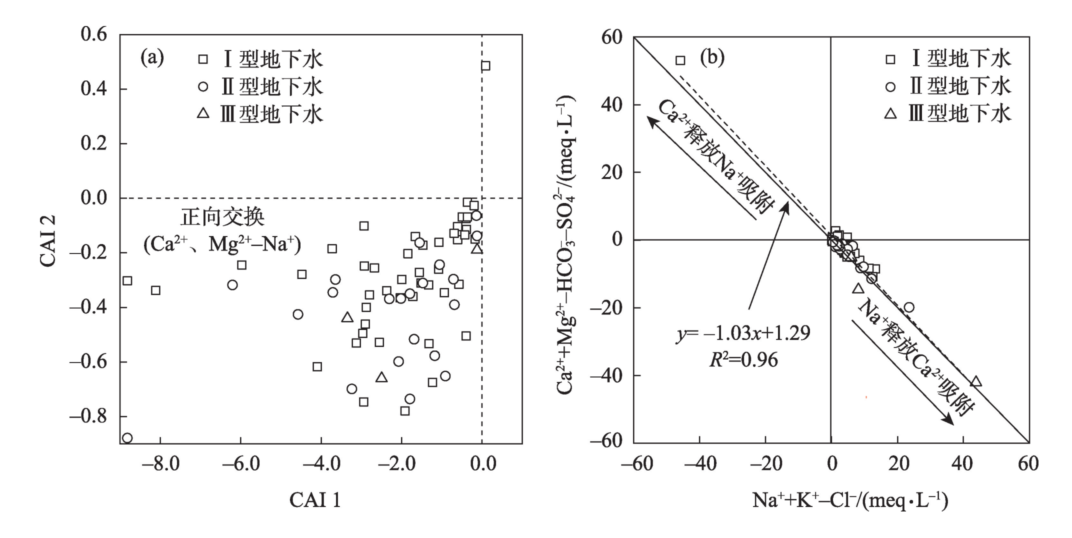


图9 地下水氯碱指数关系(a)和$(Na^++K^+)-Cl^-$与$(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$(b)的关系

Fig. 9 Chlor-alkali index relationship (a), relationship between $(Na^++K^+)-Cl^-$ and $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ (b) in groundwater

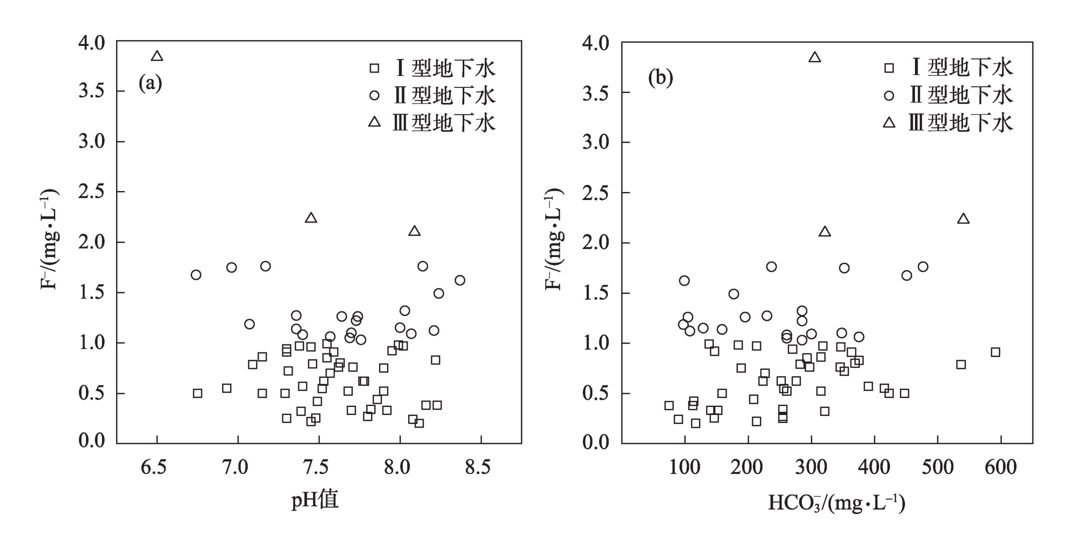


图10 地下水pH与F^-(a)和HCO_3^-与F^-(b)的关系

Fig. 10 Relationship between pH and F^- (a), HCO_3^- and F^- (b) in groundwater

地下水中pH值变化范围为6.50~8.37,表明当地下水环境处于中性、偏碱性状态时,对地下水中F^-的富集具有一定的促进作用。由HCO_3^-与F^-的关系(图10b)可以看出,随着地下水中HCO_3^-质量浓度的增加,F^-质量浓度也呈增加趋势,说明HCO_3^-与F^-竞争吸附对F^-富集有一定影响。

2.6.2 气候因素 研究表明,F^-易于在干旱半干旱地区地下水中富集[7]。额河流域属于典型的干旱-半干旱地区,气候干燥,自然降水少,年蒸发量远大于降水量[19]。气候条件主要通过影响蒸发来影响地下水F^-的质量浓度,蒸发作用会导致F^-在浅层地下水中不断浓缩富集。原生矿物的风化溶解程度、元素的生物地球化学循环及迁移的速度均因气候条件影响呈现出明显的差异[47]。温差大,岩石风化强烈会加剧氟化物在空气中的暴露,冻融干湿交替循环作用也会促进粗颗粒砾石的裂化,研究区年内温差大,夏季最高日气温可达30 ℃以上,冬季酷寒,最低气温低至−45 ℃以下[48],冻融循环促进含氟矿物的溶解,导致F^-富集。

2.6.3 地形地貌 从地貌类型来看,取样点主要分布于山前冲积平原,部分位于山间平原区。

山前冲积平原主要由山川冰雪融水和额河等冲积形成,地势趋于平缓,地下水径流滞缓。高氟水含水介质主要为第四系冲积物、岩浆岩和白云岩等。山间平原区地处阿尔泰山丘陵之间,海拔大部分>1000 m,主要由山川冰雪融水冲积形成,高氟水

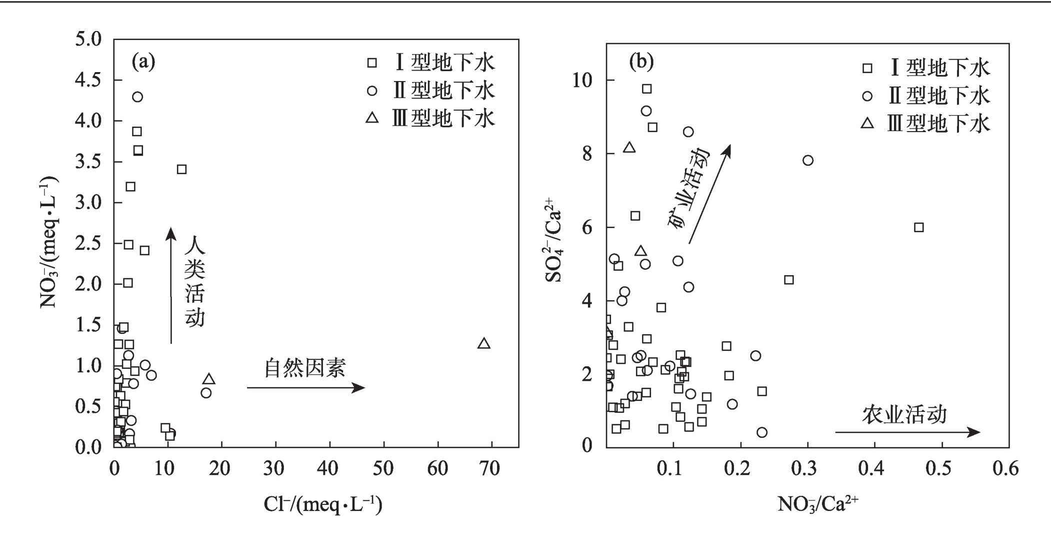


图11 地下水Cl^-与NO_3^-的关系(a),NO_3^-/Ca^{2+}与SO_4^{2-}/Ca^{2+}(b)的关系

Fig. 11 Relationship between Cl^- and NO_3^- (a), the relationship between NO_3^-/Ca^{2+} and SO_4^{2-}/Ca^{2+} (b) in groundwater

含水介质主要为第四系冲积物、岩浆岩等。

总体来看,山前冲积平原和山间平原区潜水高氟区的共同特点是两地均位于区域构造带低洼处,地形平缓。地势低洼、地形平缓导致地下水径流条件变差,地下水长时间与岩土发生水岩相互作用;地貌和区域地质构造位置决定了含水介质类型及物源,影响高氟地下水的分布;加上强烈的蒸发浓缩作用,促进地下水氟质量浓度逐渐升高。

2.6.4 *人类活动* 由Gibbs图分析可知,地下水化学组分还可能受到人类活动的影响。用Cl^-与NO_3^-的比值关系来研究人类活动与自然因素对水化学组分的影响[41],由图11a可知,研究区地下水受到了人类活动与自然来源的双重影响。为了进一步查明人类活动的影响,可用NO_3^-/Ca^{2+}与SO_4^{2-}/Ca^{2+}的关系来探究矿业活动与农业活动对地下水环境的影响,同时可去除石膏溶解的影响,矿业活动有较高的SO_4^{2-}/Ca^{2+}值,而农业活动有较高NO_3^-/Ca^{2+}值[49]。从NO_3^-/Ca^{2+}与SO_4^{2-}/Ca^{2+}的关系图(图11b)可以看出,地下水受到农业活动与矿业活动的双重影响。Ⅱ型与Ⅲ型地下水大部分SO_4^{2-}/Ca^{2+}值高于NO_3^-/Ca^{2+}值,落在左上方,表明矿业活动对氟富集的影响较农业活动更加显著。据《新疆维吾尔自治区矿产开发简明图集》[50]显示,研究区矿产资源丰富,芒硝矿、云母矿、花岗岩矿等都会对地下水化学组分产生影响。云母矿和花岗岩矿都含有氟,经过一系列反应使矿物中的氟进入地下水中造成F^-富集。

3 结 论

通过数理统计、APCS-MLR源解析模型等对新疆额河流域平原区地下水化学特征及控制因素、高氟地下水空间分布特征、高氟地下水形成机制和富集机制进行研究,得出以下主要结论:

(1) 额河以北与额河以南地下水以中性偏弱碱性为主;额河以北以淡水为主,额河以南以微咸水为主;F^-质量浓度变化范围为0.22~2.23 mg·L⁻¹,额河以北与额河以南超标率分别为27.91%和44.44%;额河以北与额河以南地下水中主要阳离子质量浓度大小顺序均为:$Ca^{2+}>Na^+>Mg^{2+}>K^+$,阴离子质量浓度大小顺序分别为:$HCO_3^->SO_4^{2-}>Cl^-$和$SO_4^{2-}>HCO_3^->Cl^-$。额河以北与以南地下水化学类型均以$HCO_3·SO_4$-Na·Ca型为主。

(2) SOM模型结果表明,F^-可能来自多种元素混合的含氟矿物。APCS-MLR模型分析得出,研究区地下水环境主要受控于溶滤-富集、地下水酸碱度和原生地质环境等3个因子影响,贡献率分别为58.03%、16.28%和10.28%。

(3) 在水平方向上,Ⅱ型地下水主要分布在研究区的西部和东部,Ⅲ型地下水主要分布于研究区中部;垂直方向上,Ⅰ型与Ⅱ型地下水在不同井深处均有分布,Ⅲ型地下水均分布在<50 m井深处。矿物溶解沉淀、蒸发浓缩作用、岩石风化和阳离子交换作用是控制Ⅱ型与Ⅲ型地下水形成的主要因素;地下水环境、气候因素、地形地貌和人类活动等

是控制Ⅱ型与Ⅲ型地下水富集的主要因素。

参考文献(References):

[1] 白凡,周金龙,曾妍妍. 吐鲁番盆地平原区地下水水化学特征及水质评价[J]. 干旱区研究, 2022, 39(2): 419–428. [Bai Fan, Zhou Jinlong, Zeng Yanyan. Hydrochemical characteristics and quality of groundwater in the plains of the Turpan Basin[J]. Arid Zone Research, 2022, 39(2): 419–428.]

[2] 康文辉,周殷竹,孙英,等. 新疆玛纳斯河流域地下水砷氟分布及共富集成因[J]. 干旱区研究, 2023, 40(9): 1425–1437. [Kang Wenhui, Zhou Yinzhu, Sun Ying, et al. Distribution and coenrichment of arsenic and fluorine in the groundwater of the Manas River Basin in Xinjiang[J]. Arid Zone Research, 2023, 40(9): 1425–1437.]

[3] Adeyeye O A, Xiao C L, Zhang Z H, et al. Groundwater fluoride chemistry and health risk assessment of multi-aquifers in Jilin Qianan, Northeastern China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 211: 111926.

[4] Ali S, Thakur S K, Sarkar A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 291–315.

[5] 李巧. 准噶尔盆地平原区地下水水质时空演化研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2014. [Li Qiao. Spatial and Temporal Evolution of Groundwater Quality in the Plain Area of Jungar Basin[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2023.]

[6] Huang L W, Sun Z Y, Zhou A G, et al. Source and enrichment mechanism of fluoride in groundwater of the Hotan oasis within the Tarim Basin, Northwestern China[J]. Environmental Pollution, 2022, 300: 118962.

[7] 毛若愚,郭华明,贾永锋,等. 内蒙古河套盆地含氟地下水分布特点及成因[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 260–268. [Mao Ruoyu, Guo Huaming, Jia Yongfeng, et al. Distribution characteristics and genesis of fluoride groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 260–268.]

[8] Lahermo P, Sandstrom H, Malisa E. The occurrence and geochemistry of fluorides in natural waters in finland and East Africa with reference to their geomedical implications[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1991, 41(1–2): 65–79.

[9] Xiao Y, Liu K, Hao Q C, et al. Occurrence, controlling factors and health hazards of fluoride-enriched groundwater in the lower flood plain of Yellow River, Northern China[J]. Exposure and Health, 2022, 14: 345–358.

[10] Su C L, Wang M Z, Xie X J, et al. Natural and anthropogenic factors regulating fluoride enrichment in groundwater of the Nansi Lake Basin, Northern China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 904: 166699.

[11] 时雯雯,周金龙,曾妍妍,等. 和田地区地下水中氟的分布特征及形成过程[J]. 干旱区研究, 2022, 39(1): 155–164. [Shi Wenwen, Zhou Jinlong, Zeng Yanyan, et al. Distribution characteristics and formation of fluorinein groundwater in Hotan Prefecture[J]. Arid Zone Research, 2022, 39(1): 155–164.]

[12] Wang Y X, Li J X, Ma T, et al. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(24): 2895–2933.

[13] 晏婴. 北京东南部地区第四系地下水氟离子富集研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016. [Yan Ying. Research on the Enrichment Rule of Fluorine Ion Concentration in Quaternary Groundwater of Beijing South East Area[D]. Changchun: Jilin University, 2016.]

[14] 吕晓立,刘景涛,周冰,等. 塔城盆地地下水氟分布特征及富集机理[J]. 地学前缘, 2021, 28(2): 426–436. [Lv Xiaoli, Liu Jingtao, Zhou Bing, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of fluoride in the shallow aquifer of the Tacheng Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(2): 426–436.]

[15] Li Y, Zhang M H, Mi W J, et al. Spatial distribution of groundwater fluoride and arsenic and its related disease in typical drinking endemic regions[J]. Science of the Total Environment, 2023, 906: 167716.

[16] 张人权,梁杏,靳孟贵,等. 水文地质学基础[M]. 第七版. 北京: 地质出版社, 2018. [Zhang Renquan, Liang Xing, Jin Menggui, et al. Hydrogeology Foundation[M]. 7th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2018.]

[17] 韦虹,吴锦奎,沈永平,等. 额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1345–1352. [Wei Hong, Wu Jinkui, Shen Yongping, et al. Hydrochemical characteristics of snow meltwater and river water during snow-melting period in the headwaters of the Ertis River Xinjiang[J]. Environmental Science, 2016, 37(4): 1345–1352.]

[18] 张晓敏,张东梅,张伟. 人类活动对额尔齐斯河流域碳储量的影响[J]. 干旱区研究, 2023, 40(8): 1333–1345. [Zhang Xiaomin, Zhang Dongmei, Zhang Wei. Effects of human activities on carbon storage in the Irtysh River Basin[J]. Arid Zone Research, 2023, 40(8): 1333–1345.]

[19] 夏自强,黄峰,郭利丹. 额尔齐斯河流域水文地理特征分析及人类活动影响研究[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2015. [Xia Ziqiang, Huang Feng, Guo Lidan. Study on the Analysis of Hydrological and Geographical Characteristics and the Influence of Human Activities in Irtysh River Basin[M]. Beijing: China Water Resources and Hydropower Publishing House, 2015.]

[20] 新疆维吾尔自治区国土资源厅. 新疆维吾尔自治区环境地质图集[R]. 乌鲁木齐: 新疆维吾尔自治区国土资源厅, 2005. [Department of Land and Resources of Xinjiang Uygur Autonomous Region. Environmental Geological Atlas of Xinjiang Uygur Autonomous Region[R]. Urumqi: Department of Land and Resources of

Xinjiang Uygur Autonomous Region, 2005.]
[21] 涂治. 准噶尔盆地绿洲带地下水优先控制污染物的识别与影响因素研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2023. [Tu Zhi. Identification and Influencing Factors of Groundwater Priority Control Pollutants in the Oasis Belt of the Junggar Basin[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2023.]
[22] 梁潇丹. 新疆阿勒泰铜金多金属资源基地矿山地质环境综合评价与治理恢复研究[D]. 西安: 长安大学, 2020. [Liang Xiaodan. Comprehensive Evaluation and Restoration of Mine Geological Environment in Altay Copper-Gold Polymetallic Resource Base, Xinjiang[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020.]
[23] Li T, Sun G H, Yang C P, et al. Using self-organizing map for coastal water quality classification: Towards a better understanding of patterns and processes[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628-629: 1446-1459.
[24] Melo D S, Gontijo E S J, Frascareli D, et al. Self-organizing maps for evaluation of biogeochemical processes and temporal variations in water quality of subtropical reservoirs[J]. Water Resources Research, 2019, 55(12): 10268-10281.
[25] Liu Z P, Feng S Y, A Z S, et al. Long-term evolution of groundwater hydrochemistry and its influencing factors based on self-organizing map (SOM)[J]. Ecological Indicators, 2023, 154: 110697.
[26] 丁启振, 周殷竹, 周金龙, 等. 新疆东部平原区地下水无机污染物空间分布、源解析及健康风险评价[J/OL]. 地球科学, 2023, 1-16. doi: 42.1874.P.20230801.1722.004.html. [Ding Qizhen, Zhou Yinzhu, Zhou Jinlong, et al. Spatial distribution, source apportionment and health risk assessment of inorganic pollutant in groundwater in the eastern plain of Xinjiang[J/OL]. Earth Science, 2023, 1-16. doi: 42.1874.P.20230801.1722.004.html.]
[27] Nguyen T T, Kawamura A, Tong T N, et al. Clustering spatio-seasonal hydrogeochemical data using self-organizing maps for groundwater quality assessment in the Red River Delta, Vietnam[J]. Journal of Hydrology, 2015, 522: 661-673.
[28] 刘金宇, 舒启海, 张为, 等. 岩浆热液系统氟的富集与成矿[J]. 岩石学报, 2024, 40(6): 1943-1958. [Liu Jinyu, Shu Qihai, Zhang Wei, et al. Fluorine enrichment and mineralization in magmatic-hydrothermal systems[J]. Acta Petrologica Sinica, 2024, 40(6): 1943-1958.]
[29] 康文辉, 周殷竹, 雷米, 等. 新疆玛纳斯河流域地下水砷氟碘分布及共富集成因[J]. 中国环境科学, 2024, 44(7): 3832-3842. [Kang Wenhui, Zhou Yinzhu, Lei Mi, et al. Distribution and co-enrichment of arsenic, fluorine, and iodine in groundwater of the Manas River Basin in Xinjiang[J]. China Environmental Science, 2024, 44(7): 3832-3842.]
[30] 张杰, 周金龙, 乃尉华, 等. 叶尔羌河流域平原区高氟地下水成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(4): 100-106. [Zhang Jie, Zhou Jinlong, Nai Weihua, et al. Characteristics of high fluoride groundwater in plain of Yarkant River Basin in Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(4): 100-106.]
[31] 林重阳. 漳卫河流域地下水的水化学特征和高氟地下水的形成[D]. 北京: 中国地质大学, 2020. [Lin Chongyang. Hydrochemical Characteristics of Groundwater and Their Relation to High Fluoride Concentration in Zhangwei River Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.]
[32] Qiu H L, Gui H R, Xu H F, et al. Occurrence, controlling factors and noncarcinogenic risk assessment based on Monte Carlo simulation of fluoride in mid-layer groundwater of Huaibei mining area, North China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 856: 159112.
[33] 王鸿. 北屯市土地利用与景观生态格局分析[D]. 西安: 西北大学, 2014. [Wang Hong. Analysis of Land Use and Landscape Ecological Pattern in Beitun City[D]. Xi'an: Northwest University, 2014.]
[34] 姜凤, 周金龙, 周殷竹, 等. 巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别[J]. 环境科学, 2023, 44(11): 6050-6061. [Jiang Feng, Zhou Jinlong, Zhou Yinzhu, et al. Hydrochemical characteristics and pollution sources identification of groundwater in plain area of Barkol-Yiwu Basin[J]. Environmental Science, 2023, 44 (11): 6050-6061.]
[35] Zeng Y Y, Lu H, Zhong J L, et al. Enrichment mechanism and health risk assessment of fluoride in groundwater in the oasis zone of the Tarim Basin in Xinjiang, China[J]. Exposure and Health, 2023, 16: 263-278.
[36] 孙英. 塔里木盆地绿洲带地下水碘的来源与富集机理研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2022. [Sun Ying. Study on the Source and Enrichment Mechanism of Iodine in Groundwater of Tarim Basin Oasis Zone[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2022.]
[37] 孙英, 周金龙, 杨方源, 等. 塔里木盆地南缘绿洲带地下水砷氟碘分布及共富集成因[J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 99-114. [Sun Ying, Zhou Jinlong, Yang Fangyuan, et al. Distribution and co-enrichment genesis of arsenic, fluorine and iodine in groundwater of the oasis belt in the southern margin of Tarim Basin[J]. Earth Science Frontiers, 2022, 29(3): 99-114.]
[38] 邓远东, 冶雪艳, 吴亚敏, 等. 松嫩平原西部地下水氟和砷的富集机理与动态变化特征[J]. 中国环境科学, 2023, 43(10): 5277-5290. [Deng Yuandong, Ye Xueyan, Wu Yamin, et al. Enrichment mechanism and dynamic variation characteristics of fluorine and arsenic in groundwater of western Songnen Plain[J]. China Environmental Science, 2023, 43(10): 5277-5290.]
[39] 邹嘉文, 刘飞, 张靖坤. 南水北调典型受水区浅层地下水水化学特征及成因[J]. 中国环境科学, 2022, 42(5): 2260-2268. [Zou Jiawen, Liu Fei, Zhang Jingkun. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of shallow groundwater in typical water-re-

ceiving areas of the South-to-North Water Diversion Project[J]. China Environmental Science, 2022, 42(5): 2260−2268.]

[40] 王平顺, 苗新岳, 燕亚平, 等. 内蒙古伊敏盆地地下水水化学特征及其成因[J]. 干旱区研究, 2024, 41(3): 411−420. [Wang Pingshun, Miao Xinyue, Yan Yaping, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in the Yimin Basin, Inner Mongolia [J]. Arid Zone Research, 2024, 41(3): 411−420.]

[41] Zhang J, Zhou J L, Chen Y F, et al. Identifying the factors controlling surface water and groundwater chemical characteristics and irrigation suitability in the Yarkant River Basin, Northwest China [J]. Environmental Research, 2023, 223: 115452.

[42] 张文琦, 董少刚, 马铭言, 等. 岱海盆地地下水化学特征及成因[J]. 干旱区研究, 2021, 38(6): 1546−1555. [Zhang Wenqi, Dong Shaogang, Ma Mingyan, et al. Chemical characteristics and origin of groundwater in the Daihai Basin[J]. Arid Zone Research, 2021, 38(6): 1546−1555.]

[43] Wang Z, Guo H M, Xing S P, et al. Hydrogeochemical and geothermal controls on the formation of high fluoride groundwater[J]. Journal of Hydrology, 2021, 598: 126372.

[44] Wang W Z, Zhou L, He S, et al. Spatial and seasonal variability, control factors and health risk of fluoride in natural water in the Loess Plateau of China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 434: 128897.

[45] Awaleh M O, Boschetti T, Ahmed M M, et al. Spatial distribution, geochemical processes of high-content fluoride and nitrate groundwater, and an associated probabilistic human health risk appraisal in the Republic of Djibouti[J]. Science of the Total Environment, 2024, 927: 171968.

[46] Zhi C S, Hu B X, Chang W B, et al. Enrichment mechanism of fluoride and iodine in saline groundwater in the lower flood plain of the Yellow River, Northern China[J]. Journal of Hydrology, 2023, 621: 129529.

[47] 赵增锋, 王楚尤, 邱小琮, 等. 宁夏清水河流域地表水水化学特征及高氟水成因机制[J/OL]. 地学前缘, 1−14. doi: 10.13745/j.esf.sf.2023.12.36. [Zhao Zengfeng, Wang Chuyou, Qiu Xiaocong, et al. Hydrochemical characteristics of surface water and genetic mechanism of high fluorine water in Qingshui River Basin in Ningxia[J]. Earth Science Frontiers, 1−14. doi: 10.13745/j.esf.sf.2023.12.36.]

[48] 刘峰, 李忠勤, 郝嘉楠, 等. 额尔齐斯河源春季水化学及稳定同位素特征研究[J]. 冰川冻土, 2020, 42(1): 234−242. [Liu Feng, Li Zhongqin, Hao Jianan, et al. Study on the hydrochemical and stable isotope characteristics at the headwaters of the Irtysh River in spring[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2020, 42(1): 234−242.]

[49] 刘海, 康博, 管政亭, 等. 淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素[J]. 环境科学, 2023, 44(11): 6038−6049. [Liu Hai, Kang Bo, Guan Zhengting, et al. Hydrochemical characteristics and control factors of surface water and groundwater in Huainan coal mining area[J]. Environmental Science, 2023, 44(11): 6038−6049.]

[50] 新疆维吾尔自治区国土资源厅. 新疆维吾尔自治区矿产开发简明图集[R]. 乌鲁木齐: 新疆维吾尔自治区国土资源厅, 2004. [Department of Land and Resources of Xinjiang Uygur Autonomous Region. Concise Atlas of Mineral Development in Xinjiang Uygur Autonomous Region[R]. Urumqi: Department of Land and Resources of Xinjiang Uygur Autonomous Region, 2004.]

Hydrochemical properties and genetic mechanisms of high-fluoride groundwater in the Irtysh River Basin Plain, Xinjiang

ZHENG Yu[1,2,3], SUN Ying[1,2,3], ZHOU Jinlong[1,2,3], LI Ruyue[1,2,3]
(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Hydrology and Water Resources Engineering Research Center, Urumqi 830052, Xinjiang, China; 3. Xinjiang Key Laboratory of Hydraulic Engineering Security and Water Disasters Prevention, Urumqi 830052, Xinjiang, China)

Abstract: In this study, we explored the chemical control factors influencing groundwater and the causes of high-fluoride concentrations in the Irtysh River Basin plain, Xinjiang. In 2018, 70 groundwater samples were collected to analyze the spatial distribution characteristics of hydrochemical components and fluoride. The mechanisms behind the formation and enrichment of the high-fluoride water were also examined. Using an absolute factor analysis-multiple linear regression model (APCS-MLR), we quantitatively assessed the contributions of various factors to the hydrochemical components of groundwater in the basin. The results show the following: (1) The groundwater in the study area is generally neutral and slightly alkaline. The north of the Irtysh River is dominated by fresh water, while the south is dominated by brackish water. The rates of fluoride exceedance in the north and south of the Irtysh River are 27.91% and 44.44%, respectively. The primary chemical type of groundwater in both areas is $HCO_3 \cdot SO_4-Na \cdot Ca$ type. (2) The results of the SOM analysis suggest that fluoride may be derived from fluorine-containing minerals mixed with various elements. The APCS-MLR model indicates that the formation of groundwater chemical components in the study area is mainly affected by leaching enrichment (58.03%), groundwater pH (16.28%), and the primary geological environment (10.28%). (3) The primary factors influencing the formation of high-fluoride groundwater include mineral dissolution and precipitation, evaporation and concentration, rock weathering, and cation exchange. Additionally, the groundwater environment, climatic factors, topography, and human activities significantly contribute to the enrichment of high-fluoride groundwater.

Keywords: groundwater; hydrochemistry; fluorine enrichment; Irtysh River Basin Plain